



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: D 06 M 13/46
C 09 K 3/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

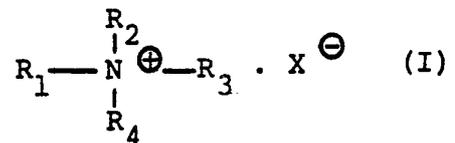
11

640 283

<p>21 Gesuchsnummer: 1829/79</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 23.02.1979</p> <p>30 Priorität(en): 24.02.1978 GB 7461/78</p> <p>24 Patent erteilt: 30.12.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 30.12.1983</p>	<p>73 Inhaber: Imperial Chemical Industries Limited, London SW1 (GB)</p> <p>72 Erfinder: David Richard Joy, Wilton/Middlesbrough/Cleveland (GB)</p> <p>74 Vertreter: Bovard AG, Bern 25</p>
---	---

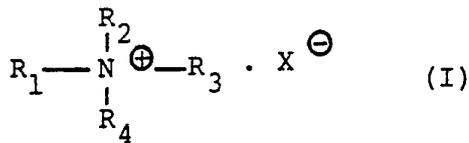
54 Weichmacher für Textilien.

57 Der Weichmacher enthält als aktive Komponente ein Gemisch von quartären Ammoniumverbindungen der Formel I, worin die Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Bevorzugt liegt der Weichmacher in Form einer Lösung oder Dispersion der aktiven Komponente in einem flüssigen Medium vor. Als flüssige Medien sind alkoholische Lösungsmittel oder Wasser geeignet. Der Weichmacher ist leicht handhabbar und eignet sich als Weichspülmittel für Gebrauchstextilien nach der Wäsche. Bei Anwendung auf Textilien aus synthetischen Fasern werden diese zugleich antistatisch ausgerüstet. Der Weichmacher kann die aktive Komponente in hoher Konzentration und ausserdem zusätzlich weitere Hilfsstoffe enthalten.



PATENTANSPRÜCHE

1. Weichmacher für Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass er als aktive Komponente ein Gemisch von quartären Ammoniumverbindungen der Formel



worin X ein Anion für quartäre Ammoniumverbindungen, R₁ und R₂, die innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sind, langkettige Alkylgruppen mit jeweils 13–19 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen sowohl geradkettig als auch in einem Ausmass von 30–70%, bezogen auf die Gesamtanzahl langkettiger Alkylgruppen im Gemisch, verzweigt sind, und R₃ und R₄, die innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sind, kurz-kettige Alkylgruppen mit jeweils 1–4 C-Atomen bedeuten, enthält.

2. Weichmacher nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ und R₂ in der Formel langkettige Alkylgruppen mit jeweils 13 oder 15 C-Atomen sind, wobei die Alkylgruppen sowohl geradkettig als auch in einem Ausmass von 30–70%, bezogen auf die Gesamtanzahl langkettiger Alkylgruppen im Gemisch, verzweigt sind.

3. Weichmacher nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ und R₂ in der Formel Alkylgruppen mit 13 und 15 C-Atomen sind, die aus 65–75% C₁₃-Gruppen und aus 35–25% C₁₅-Gruppen bestehen, wobei sich die prozentualen Angaben auf die Gesamtanzahl langkettiger Alkylgruppen im Gemisch beziehen, und dass R₁ und R₂ zu 40–55 Gew.-% aus geraden und zu 60–45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, aus in 2-Stellung alkyilverzweigten Ketten bestehen, wobei die Alkylgruppen in 2-Stellung überwiegend Methylgruppen sind.

4. Weichmacher nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form einer Lösung oder Dispersion der aktiven Komponente in einem flüssigen Medium.

5. Weichmacher nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Medium ein alkoholisches Lösungsmittel enthält.

6. Weichmacher nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das alkoholische Lösungsmittel Methanol, Äthanol, ein Propanol oder Butanol, vorzugsweise Isopropanol, ist.

7. Weichmacher nach einem der Ansprüche 4–6, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, der aktiven Komponente enthält.

8. Weichmacher nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Medium Wasser enthält.

9. Weichmacher nach Anspruch 8 in Form einer Dispersion von 1–20 Gew.-%, vorzugsweise von 1–4 Gew.-%, der aktiven Komponente in Wasser.

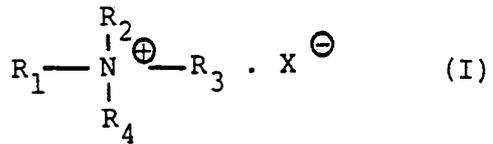
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Weichmacher für Textilien, der als aktive Komponente ein Gemisch von quartären Ammoniumderivaten langkettiger aliphatischer Amine enthält.

Hinsichtlich der Verwendung von quartären Ammoniumderivaten langkettiger Amine bei der Formulierung von Mitteln für die Behandlung von Geweben bzw. textilen Flächengebilden, z.B. von Weichspülmitteln, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Zwar hat sich erwiesen, dass solche Mittel brauchbar sind, es war jedoch schwierig, die Mittel in einer leicht zu handhabenden Form zu formulieren, und

gegenwärtig besteht die Neigung, dass solche Mittel die Form von dicken oder halbflüssigen Pasten haben.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass aus bestimmten quartären Ammoniumderivaten Mittel formuliert werden können, die leicht handhabbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Weichmacher, der als aktive Komponente ein Gemisch von quartären Ammoniumverbindungen der Formel



worin X ein Anion für quartäre Ammoniumverbindungen, z.B. Chlorid, Bromid, Jodid oder Methylsulfat, R₁ und R₂ die innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sind, langkettige Alkylgruppen mit jeweils 13 bis 19 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen sowohl geradkettig als auch in einem Ausmass von 30–70%, bezogen auf die Gesamtanzahl langkettiger Alkylgruppen im Gemisch, verzweigt sind, und R₃ und R₄, die innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sein können, kurz-kettige Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, enthält.

Die Alkylgruppen R₁ und R₂ sind vorzugsweise zu etwa 50%, bezogen auf die Gesamtanzahl im Gemisch, verzweigt. Die Verzweigung in R₁ und R₂ wird vorzugsweise überwiegend durch Methylgruppen in 2-Stellung gebildet.

R₃ und R₄ sind vorzugsweise Methylgruppen.

Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind die Substituenten R₁ und R₂ gleich oder verschieden, langkettige Alkylgruppen mit jeweils 13 oder 15 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen sowohl geradkettig als auch in einem Ausmass zwischen 30 und 70% verzweigt sind. Es wird besonders bevorzugt, dass die Substituenten R₁ und R₂ langkettige Alkylgruppen mit 13 und 15 C-Atomen sind, die aus annähernd 65 bis 75% C₁₃-Gruppen und aus annähernd 35 bis 25% C₁₅-Gruppen bestehen, wobei sich die prozentualen Angaben auf die Gesamtanzahl langkettiger Alkylgruppen im Gemisch beziehen, und dass, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, R₁ und R₂ zu 40 bis 55 Gew.-% aus geraden und zu 60 bis 45 Gew.-% aus in 2-Stellung alkyilverzweigten Ketten bestehen, wobei die Alkylgruppen in 2-Stellung überwiegend Methylgruppen sind.

Erfindungsgemässe Weichmacher können hergestellt werden, indem man ein Quaternisierungsmittel R₄X entweder mit einem sekundären Amin R₁R₂NH oder mit einem tertiären Amin R₁R₂R₃N, worin R₁, R₂, R₃, R₄ und X die gleiche Bedeutung wie vorstehend beschrieben haben, umsetzt. Das sekundäre Amin R₁R₂NH kann auf verschiedene Weise hergestellt werden, z.B. a) durch Erhitzen des entsprechenden primärenamins mit einem geeigneten Katalysator zwecks Eliminierung von Ammoniak, b) durch Alkylierung eines primärenamins mit einer äquimolaren Menge eines Alkohols oder eines Aldehyds oder c) durch Alkylierung von Ammoniak mit zwei molaren Äquivalenten eines Alkohols oder eines Aldehyds. Das tertiäre Amin R₁R₂R₃N kann hergestellt werden, indem man z.B. a) ein sekundäres Amin mit Methanol oder Formaldehyd alkyliert oder b) ein kurz-kettiges primäres Amin, z.B. Monoäthylamin, mit einem Alkylierungsmittel, z.B. mit einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Alkoholsulfat oder einem Alkylhalogenid, alkyliert.

Eine besonders geeignete Quelle von primärem Amin für die Verwendung bei der Herstellung des sekundärenamins ist beispielsweise ein Gemisch von Aminen, R₁NH₂ und R₂NH₂, bei dem R₁ und R₂ die gleiche Bedeutung wie vorstehend definiert haben, das aus annähernd 65 bis 75% C₁₃-

Aminen und aus annähernd 35 bis 25% C₁₅-Aminen besteht, wobei sich die prozentualen Angaben auf die Gesamtanzahl langkettiger Alkylgruppen im Gemisch beziehen, und worin R₁ und R₂, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, zu 40 bis 55 Gew.-% aus geraden und zu 60 bis 45 Gew.-% aus in 2-Stellung alkyilverzweigten Ketten bestehen, wobei die Alkylgruppen in 2-Stellung überwiegend Methylgruppen sind. Ein solches Gemisch von Aminen, das besonders geeignet ist, ist unter dem Namen «Synprolam» 35 bekannt.

Die beschriebenen quaternisierten Produkte sind in hohem Masse effektive Weichspülmittel für Gewebe bzw. textile Flächengebilde. Sie können, wenn man sie in alkoholischen Lösungsmitteln auflöst, in Form von frei fließenden Flüssigkeiten erhalten werden. Die bevorzugten Lösungsmittel sind niedere Alkohole, z.B. Methanol, Äthanol, Propanole und Butanole, wobei Isopropanol als Lösungsmittel am meisten bevorzugt wird. Die bevorzugten Konzentrationen der beschriebenen quaternisierten Produkte hängen in einem gewissen Masse von der Löslichkeit in dem jeweils eingesetzten Lösungsmittel und von der Viskosität des erhaltenen Produkts ab, man erzielt jedoch im allgemeinen in wirtschaftlicher Hinsicht einen deutlichen Vorteil, wenn man ein Weichspülmittel herstellt, dessen Konzentration an quartärer Ammoniumverbindung so hoch wie möglich ist. Es ist daher unwahrscheinlich, dass Lösungen, die weniger als 50 Gew.-% des quartären Produkts enthalten, günstig bzw. vorteilhaft sind. Mittel, in denen die quartäre Verbindung in einer Menge in der Größenordnung von 70 bis 75 Gew.-% in Isopropanol enthalten ist, lassen sich leicht herstellen, und es wird angenommen, dass, falls erwünscht, Mittel hergestellt werden können, die bis zu 80 bis 85 Gew.-% der quartären Ammoniumverbindung enthalten. Die beschriebenen Produkte sind auch in kaltem Wasser leicht dispergierbar, wodurch man stabile Dispersionen erhält, die z.B. 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-%, quartäre Ammoniumsalze enthalten können und die unter Zugabe von einem oder mehreren Zusatzstoffen, die üblicherweise auf diesem Gebiet eingesetzt werden, z.B. eines Farbstoffs, eines Duftstoffs, eines optischen Aufhellers und eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels, formuliert werden können. Wenn sie auf diese Weise formuliert sind, sind die beschriebenen Produkte als Weichspülmittel besonders wertvoll und verleihen einem Textilmaterial eine Weichheit bzw. einen weichen Griff, die mindestens so gut sind, wie die Weichheit bzw. der weiche Griff, die durch bekannte Formulierungen verliehen werden. Ausserdem haben Textilmaterialien, die mit Formulierungen behandelt wurden, in denen die beschriebenen Produkte eingemischt sind, im Vergleich mit Textilmaterialien, die mit nach dem Stand der Technik bekannten Formulierungen behandelt wurden, überlegene Wiederbenetzungseigenschaften.

Durch die beschriebenen Produkte werden Textilmaterialien aus synthetischen Fasern, z.B. aus Nylon oder «Terylen», auch antistatische Eigenschaften verliehen.

Beispiel 1

Durch Erhitzen eines Gemischs von Aminen, «Synprolam» 35, mit einem 50 bis 55 Gew.-% Nickel auf Kieselgur enthaltenden Katalysator «Girdler» G49B wurde sekundäres Amin hergestellt. Das Amingemisch «Synprolam» 35 hatte folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
n-Tridecylamin	36
2-Methyldodecylamin	30
andere C ₁₃ -Amine	3
n-Pentadecylamin	11
2-Methyltetradecylamin	16
andere C ₁₅ -Amine	4

32 g des sekundären Aminprodukts wurden bei 123 °C unter einem Manometerdruck von 17,9 bis 20,7 bar 5 h lang mit 22 g Methylchlorid, 9 g Isopropanol und 16,8 g Natriumbicarbonat umgesetzt. Nach Filtrieren und Kühlen erhielt man ein 6,8 Gew.-% Amin, 0,3 Gew.-% Hydrochlorid und 72,0 Gew.-% quartäre Ammoniumverbindung enthaltendes Produkt in Form einer dunklen, strohfarbenen, beweglichen Flüssigkeit.

10 Beispiel 2

Durch Alkylierung eines Gemischs von Aminen, «Synprolam» 35, mit einem C₁₃- bis C₁₅-Aldehyd mit der Zusammensetzung:

	Gew.-%
n-Tridecanal	35
2-Methyldodecanal	30
andere C ₁₃ -Aldehyde	4
n-Pentadecanal	14
2-Methyltetradecanal	14
andere C ₁₅ -Aldehyde	4

wurde sekundäres Amin hergestellt.

(Die vorstehende Analyse der Aldehydmischung zeigt die Zusammensetzung der aktiven Bestandteile in der Mischung relativ zueinander. Kleine Mengen von anderen Verbindungen, z.B. Kohlenwasserstoffe und C₁₃- bis C₁₅-Alkohole, können auch vorhanden sein.)

51,6 g des Produkts wurden bei 124 °C unter einem Manometerdruck von 26,2 bis 31,7 bar 5 h lang mit 43 g Methylchlorid, 135 g Isopropanol und 25,5 g Natriumbicarbonat umgesetzt. Nach Kühlen und Filtrieren erhielt man ein 1,3 Gew.-% Amin, 24 Gew.-% Aminhydrochlorid und 74,0 Gew.-% quartäre Ammoniumverbindung enthaltendes Produkt in Form einer strohfarbenen beweglichen Flüssigkeit.

Beispiel 3

8 g einer 72 Gew.-%igen Lösung des wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellten quartären Ammoniumsalzes in Isopropanol wurden kalt mit einem Gemisch von 0,0003 g Farbstoff «Lissamine Blue 2BR», 0,2 g eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels «Synperonic A2», 0,1 g eines optischen Aufhellers «Calcofluor RWP» der American Cyanamid Co., 0,15 g eines Duftstoffs «Lavender Floral» GC 123 der Proprietary Perfumes Ltd. und 91,5 g Wasser verrührt. Das Produkt war eine stabile Dispersion.

Es wurden für Vergleichszwecke zwei ähnliche Formulierungen hergestellt, bei denen das quartäre Ammoniumsalz durch identische Mengen von 1. Ditalgfattalkyl(hydriert)-dimethylammoniumchlorid «Arquad» 2HT der Akzo-Chemie, UK Armour Hess Div, bzw. 2. 1-Talgfattalkylamido-äthyl-2-talgfattalkyl-3-methylimidazoliummethosulfat «Varisoft» 475 der Ashland Oil Co., ersetzt wurde.

Es war notwendig, die «Arquad» 2HT enthaltende Formulierung auf etwa 60 °C zu erwärmen, um eine stabile Dispersion zu erhalten.

Test der Formulierungen

60 a) Behandlung

Proben von Frotteegewebe wurden in einer bekannten Waschmittelformulierung «Tide» gewaschen, gründlich mit Wasser gespült und dann in Wasser eingetaucht, in dem die jeweils getestete Formulierung in einer Menge enthalten war, die, bezogen auf das Gewicht der Gewebeprobe, 0,2 Gew.-% der aktiven Komponente, d.h. der quartären Ammoniumverbindung, entsprach. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis in jedem Fall 6 Behandlungen durchgeführt worden waren.

b) Bewertung der Weichheit bzw. des weichen Griffs

Als Teil von miteinander ausgeglichenen, unvollständig gepaarten Vergleichstesten, bei denen andere im Versuchsstadium befindliche Weichspülmittel beteiligt waren, wurden Tests durchgeführt, bei denen eine Gruppe von 14 Sachverständigen jeweils anhand von Paaren von behandelten Geweben beurteilen musste, welches Gewebe den weichsten Griff hatte. Folgende Bewertungen wurden abgegeben:

Verwendetes Weichspülmittel	Häufigkeit, mit der geurteilt wurde, dass die Probe weicher sei als die damit verglichene andere Probe
Keines	3½
«Arquad» 2HT	20
«Varisoft» 475	5½
Quartäre	19
Ammoniumverbindungen von Beispiel 1	

(½ zeigt an, dass der Sachverständige zwischen den Proben keinen Unterschied finden konnte.)

c) Wiederbenetzbarkeitstest

Proben von etwa 25 × 4 cm des behandelten Frotteegewebes wurden senkrecht aufgehängt, so dass die unteren 3 cm in

eine wässrige Lösung, enthaltend 0,18 Gew.-%/Volumen des Farbstoffs «Lissamine Red» 2G eintauchten. Die Strecke, über die die Farbstofffront in 30 min auf dem Gewebe hochwanderte, wurde gemessen. Man erhielt folgende Ergebnisse:

Verwendetes Weichspülmittel	Wanderungsstrecke (cm)
Keines	18
«Arquad» 2HT	17
«Varisoft» 475	15
Quartäre	18
Ammoniumverbindungen von Beispiel 1	

Diese Tests machen deutlich, dass der erfindungsgemäße Weichmacher ausgezeichnete Weichspül- und Wiederbenetzbarkeits-Eigenschaften ergibt. Ausserdem zeigen diese Tests, dass aus Verbindungen mit langkettigen, 13 bis 15 C-Atome enthaltenden Alkylgruppen, die einen beträchtlichen Anteil von Verzweigungen aufweisen, sehr effektive Weichmacher formuliert werden können, was im Gegensatz dazu steht, dass nach dem Stand der Technik Weichmacher, in denen Verbindungen mit langkettigen, mindestens 16, z.B. 16 bis 18, C-Atome aufweisenden, vorzugsweise eher geradkettigen als verzweigten Alkylgruppen enthalten sind, in einem gewissen Masse bevorzugt werden, weil man der Ansicht ist, dass dies die bessere Weichmacher seien.